

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 001365

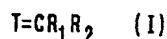
REG. A

DATA DI DEPOSITO 21/06/2002 A F 2620/031NUMERO BREVETTO DATA DI RILASCIO / /

D. TITOLO

"PROCESSO PER PREPARARE ACILFLUORURI"

L. RIASSUNTO

PROCESSO PER PREPARARE ACILFLUORURI PER REAZIONE DI CARBONIL FLUORURO COF_2 CON COMPOSTI AVENTI FORMULA GENERALE:

IN CUI:

- T È O OPPURE CF_2
- R_1 E R_2 , UGUALI O DIVERSI, SONO F O UN RADICALE $\text{R}(\text{O})_t$, IN CUI R = (PER)FLUOROALCHILE LINEARE O RAMIFICATO $\text{C}_1\text{-C}_7$, OPZIONALMENTE CONTENENTE UNO O PIÙ ATOMI DI OSSIGENO, t È UN INTERO UGUALE A ZERO OPPURE 1,

IN CUI SI UTILIZZA UN CATALIZZATORE SUPPORTATO SU MATERIALE POROSO, ESSENDO IL CATALIZZATORE SCELTO TRA: CsF , RbF , KF , AgF , OPZIONALMENTE OGNUNO IN MISCELA CON UNO PIÙ DEGLI ALTRI.

M. DISEGNO

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

La presente invenzione riguarda un procedimento per ottenere acilfluoruri con rese e selettività migliorate.

Sono noti nell'arte processi per ottenere acilfluoruri. Nel brevetto US 3.113.967 viene descritta la sintesi di acilfluoruri per condensazione tra COF_2 e fluorolefine, lineari e cicliche. Il catalizzatore è scelto tra sali fluoruri non ossidanti, in grado di rendere disponibile lo ione fluoruro. Tra i cationi vengono menzionati quelli degli elementi del primo gruppo e inoltre ferro, cobalto, nickel, zinco, stagno, bismuto, tetralchilammonio, trialchilammonio. Nel brevetto viene indicato che nella reazione l'utilizzo del solvente in combinazione con il metallo fluoruro è necessario per ottenere alte rese. Negli esempi di questo brevetto si dimostra che in assenza di solvente le rese, a parità di fluorolefina, sono più basse. E' noto che per ottenere acilalogenuri è necessario operare in ambiente anidro. Quindi i solventi che si impiegano devono essere trattati per rimuovere il più possibile le tracce di acqua. Da un punto di vista industriale l'utilizzo di solventi anidri richiede unità supplementari e rende più oneroso isolare il prodotto dall'ambiente di reazione.

Il brevetto US 3.114.778 descrive la sintesi di vinilete-

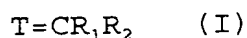
ri perfluorurati, in cui nel primo passaggio si fanno reagire acilfluoruri perfluorurati con esafluoropropilen ossido (HFPO), in presenza di un catalizzatore costituito da un fluoruro di metalli alcalini, come ad esempio CsF, in combinazione con un solvente polare inerte. La reazione per ottenere acilfluoruri presenta gli stessi svantaggi indicati sopra per il precedente brevetto.

Nel brevetto US 6.013.795 vengono descritti composti fluoroalchilcarbonilici ramificati in alfa al gruppo carbonilico. Questi composti, aventi preferibilmente almeno 8 atomi di carbonio, vengono sintetizzati per fluorurazione con F_2 , o per via elettrochimica con HF in presenza di KF dei corrispondenti composti alchilcarbonilici idrogenati. Nel brevetto viene indicato che le rese per la reazione di fluorurazione elettrochimica sono al massimo del 50%, mentre per la reazione di fluorurazione diretta sono comprese tra 60% e 80%. In questo caso si ha però lo svantaggio di un elevato consumo di fluoro, che come è noto è un reagente costoso e che va utilizzato con cautela. Inoltre è noto che entrambi i processi sopra indicati portano alla formazione di vari sottoprodotti che rendono il processo non ottimale dal punto di vista industriale.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione un procedimento per ottenere per sintesi diretta, anche da (per)fluoroolefine, acil-fluoruri con rese e selettività migliorate, anche operando in continuo.

La Richiedente ha sorprendentemente e inaspettatamente trovato che utilizzando il processo qui di seguito descritto è possibile risolvere il problema tecnico sopra indicato, e quindi avere a disposizione un processo industriale semplificato in grado di operare anche in continuo, mediante il quale è possibile ottenere acil-fluoruri con rese e selettività migliorate.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un processo per preparare acilfluoruri per reazione di carbonil fluoruro (COF_2) con composti aventi formula generale:



in cui:

- T è O oppure CF_2
- R_1 e R_2 , uguali o diversi, sono F o un radicale $\text{R}(\text{O})_t$, in cui:

quando $\text{T} = \text{CF}_2$:

$\text{R} =$ (per)fluoroalchile lineare o ramificato $\text{C}_1\text{-C}_7$, preferibilmente $\text{C}_1\text{-C}_5$, opzionalmente contenente uno o più atomi di ossigeno,

t è un intero uguale a zero oppure 1;

quando T è ossigeno:

R_1 e R_2 sono uguali tra loro e hanno il significato di $\text{R} =$ (per)fluoroalchile $\text{C}_1\text{-C}_7$, opzionalmente contenente uno o più atomi di ossigeno, con $t = 0$;

in cui si utilizza un catalizzatore supportato su materiale

poroso, essendo il catalizzatore scelto tra:

- CsF, RbF, KF, AgF, opzionalmente ognuno in miscela con uno o più degli altri,

in cui il materiale poroso é costituito da un materiale inerte nelle condizioni di reazione e possiede una porosità, determinata mediante il metodo a mercurio-elio, ed espressa come rapporto tra volume dei pori ed il volume totale del solido, maggiore di 0,2, preferibilmente maggiore di 0,3.

I composti di formula (I) sono composti noti.

Il rapporto in moli tra COF_2 e composti di formula (I) varia da 1:1 a 6:1.

Preferibilmente il materiale poroso che costituisce il supporto del catalizzatore é costituito da uno o più fluoruri scelti tra uno o più dei seguenti gruppi:

- fluoruri di metalli alcalini, preferibilmente LiF e NaF;
- fluoruri di metalli alcalino terrosi, preferibilmente i seguenti: CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , SrF_2 ;
- AgF.

Nel caso in cui il supporto poroso sia costituito da uno o più dei fluoruri indicati come catalizzatori, il supporto poroso costituisce il catalizzatore. Sul supporto poroso possono essere supportati uno o più dei catalizzatori sopra indicati.

La reazione di condensazione tra i composti di formula (I) e COF_2 secondo la presente invenzione viene effettuata ad

una temperatura di reazione compresa tra 100°C e 400°C, preferibilmente fra 150°C e 300°C.

Preferibilmente la reazione è effettuata in fase gas.

La conversione del composto di formula (I) nel processo secondo la presente invenzione generalmente è molto elevata, anche maggiore del 90% e la selettività si mantiene sempre molto elevata, anche nei casi in cui la conversione del composto di formula (I) non è completa.

Un vantaggio del procedimento secondo la presente invenzione è che partendo da (per)fluoroolefine di formula (I), il sottoprodotto principale è un (per)fluorochetone; quando il (per)fluorochetone rientra nei composti definiti in formula (I) con T = ossigeno, esso può essere impiegato nella reazione secondo la presente invenzione e pertanto è possibile aumentare le rese complessive in acilfluoruro. Si vedano gli esempi.

Il procedimento della presente invenzione può essere realizzato in continuo oppure in discontinuo (batch).

La pressione a cui si opera è generalmente quella atmosferica ed è comunque possibile operare anche a pressioni superiori, ad esempio fino a 40 Atm ($4,05 \cdot 10^6$ Pa).

Nel caso in cui si utilizzano composti di formula (I) aventi punto di ebollizione maggiore o uguale alla temperatura ambiente, è possibile diluire i reagenti con un gas inerte, ad esempio azoto, elio.

In questo caso è possibile utilizzare come diluente, in

alternativa ai gas inerti sopra descritti, anche un perfluorocarburo o un perfluoroetere inerte, allo stato di vapore nelle condizioni di reazione, come ad esempio C_3F_8 , C_2F_6 , ciclo- C_4F_8 , C_4F_{10} .

I tempi di contatto nel processo in continuo sono compresi tra 2 secondi e 1 minuto, in funzione della geometria del reattore e dei flussi dei reagenti.

Quando il materiale poroso di supporto è costituito da uno o più fluoruri scelti nei gruppi sopra indicati, esso è ottenibile preferibilmente partendo dai corrispettivi fluoruri acidi e scaldando ad una temperatura compresa tra $450^{\circ}C$ e $550^{\circ}C$ in un flusso di gas inerte, in modo da ottenere il sostanziale allontanamento dell'acido fluoridrico.

Il catalizzatore viene depositato sul materiale poroso impregnando quest'ultimo con una soluzione contenente disciolto il fluoruro metallico catalizzatore ed eliminando il solvente mediante riscaldamento in flusso di gas inerte oppure per evaporazione a pressione ridotta. Il solvente non deve solubilizzare il materiale poroso. Preferibilmente le soluzioni contenenti il catalizzatore sono a base di alcoli, preferibilmente metanolo. Possono essere utilizzate miscele di alcoli con altri solventi con la condizione che non solubilizzino il supporto poroso.

L'esperto del ramo è in grado di preparare queste miscele conoscendo il fluoruro metallico utilizzato per preparare il

supporto e quello da utilizzare come catalizzatore.

La concentrazione in peso del metallo fluoruro catalizzatore che viene supportato può variare da 1% fino a 40% in peso e più, preferibilmente da 10 a 30% in peso.

Il catalizzatore supportato preferito è quello che utilizza come catalizzatore CsF e come supporto NaF.

Il catalizzatore ha una granulometria adatta a realizzare un letto fisso o un letto fluido. Nel caso di letto fisso in generale la dimensione minima delle particelle non deve essere inferiore a 0,05 mm. Le dimensioni che sono realizzabili sono dipendenti dalla forma del materiale di supporto del catalizzatore, ad esempio sfere, cilindri o granuli.

Come detto, il catalizzatore della presente invenzione viene utilizzato nelle reazioni tra composti di formula (I), preferibilmente (per)fluoroolefine, e COF_2 .

Come detto, i prodotti di reazione acil-fluoruri vengono ottenuti con rese e selettività migliorate.

Con il termine "resa" si intende il rapporto (espresso come percentuale) tra le moli di acilfluoruro ottenute e le moli teoricamente ottenibili secondo la stechiometria della reazione in caso di conversione completa ad acilfluoruro del reagente limitante.

Con il termine "selettività" si intende il rapporto (espresso come percentuale) tra le moli di acilfluoruro ottenute e quelle teoricamente ottenibili, secondo la stechiometria

della reazione, calcolate sulle moli del reagente che si sono effettivamente convertite durante la reazione.

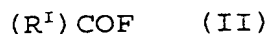
L'attività del catalizzatore viene mantenuta per lunghi periodi, ad esempio anche oltre un anno, e si raggiungono rapporti tra le moli di composto di formula (I) convertite e moli di catalizzatore superiori a 100.

Un ulteriore vantaggio del processo secondo la presente invenzione é che si può operare in assenza di solvente.

Se si vuole si può operare in presenza di un solvente aprotico dipolare, ad esempio mono- o poli-glyme, acetonitrile, DMF.

In questo caso il processo dell'invenzione può essere effettuato anche a temperature più basse. In genere le quantità di solvente sono uguali o inferiori al peso del catalizzatore supportato utilizzato.

Gli acilfluoruri ottenibili col processo dell'invenzione hanno la seguente formula generale:



in cui:

$R^I = CF_3R_1R_2C$ in cui R_1 ed R_2 sono come definiti nel composto di formula (I) quando $T = CF_2$, oppure

$R^I = R_1 = R_2$ come sopra definiti nel composto di formula (I) quando T é ossigeno.

I seguenti esempi illustrano l'invenzione senza limitarne lo scopo.

ESEMPI**ESEMPIO 1****Preparazione del catalizzatore**

25 g di fluoruro acido di sodio NaHF_2 vengono scaldati lentamente in una corrente di azoto di 2 litri/h fino alla temperatura di 500°C , e mantenuti in queste condizioni per circa un'ora, fino a quando HF risulta quasi completamente rimosso dal supporto. Si ottengono 16 g di NaF con una porosità pari a 0,40. Il supporto viene quindi caricato in un evaporatore rotante e degasato sotto vuoto a temperatura ambiente. Si aspira quindi nell'evaporatore una soluzione di 5 g di CsF sciolti in 10 cc di alcool metilico per impregnare il supporto e si continua poi l'essiccamento sotto vuoto alla temperatura di $80-90^\circ\text{C}$.

Il catalizzatore così preparato viene caricato nel reattore di utilizzo ed essiccato in corrente di gas inerte alla temperatura di $200-250^\circ\text{C}$ per due ore prima di venire utilizzato. La porosità del catalizzatore è di 0,38.

ESEMPIO 2

Sintesi in continuo di perfluoroisobutirril fluoruro $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOF}$

In un reattore tubolare del volume di 270 cm^3 ed avente il diametro di 2,5 cm vengono caricati 434 g di catalizzatore CsF supportato su NaF preparato come descritto nell'esempio 1 che poi sono attivati per riscaldamento a 200°C in flusso di

He. Tale catalizzatore viene quindi saturato con un flusso di COF_2 alla temperatura di 190°C .

La sintesi dell'acil-fluoruro viene condotta facendo passare sul letto catalitico un flusso costituito da 2,0 litri/h (1/h) di COF_2 (ottenuto per reazione diretta tra 2,0 l/h di CO e 2,1 l/h di F_2) e 1,75 litri/h di perfluoropropene C_3F_6 . Si segue l'andamento della reazione analizzando i gas in uscita dal reattore mediante analisi GC ed IR; una volta raggiunto l'equilibrio, si convoglia il prodotto ad una bombola di stoccaggio mantenuta a -196°C . Dopo distillazione in rampa da vuoto a 10^{-3} mbar (0,1 Pa), si recupera l'acil-fluoruro con una resa e selettività del 95%.

ESEMPIO 3

Sintesi in continuo di perfluoro-2,metossi-propionil fluoruro
 $(\text{CF}_3)(\text{CF}_3\text{O})\text{CFCOF}$

Lo stesso reattore utilizzato nell'esempio 2, contenente lo stesso catalizzatore attivato, viene lavato con un flusso di COF_2 alla temperatura di 210°C .

La sintesi dell'acil-fluoruro viene condotta facendo passare sul letto catalitico, mantenuto a 210°C , un flusso costituito da 2,0 l/h di COF_2 (ottenuto per reazione diretta tra 2,2 l/h di CO e 2,0 l/h di F_2) e 1,25 l/h di perfluorometilvinil etero $\text{CF}_2=\text{CR}-\text{O}-\text{CF}_3$. Si segue l'andamento della reazione analizzando i gas in uscita dal reattore mediante analisi GC ed IR; una volta raggiunto l'equilibrio, si convoglia il pro-

dotto ad una bombola di stoccaggio mantenuta a -196°C . Dopo distillazione in rampa da vuoto a 10^{-3} mbar, si recupera l'acil-fluoruro con una resa e selettività del 93%.

Caratterizzazione $(\text{CF}_3)(\text{CF}_3\text{O})\text{CFCOF}$

- Punto di ebollizione a pressione atmosferica: 10°C .
- Curva sperimentale della tensione di vapore (P in mbar e T in K): $\ln (P)=19,697-3620,4/T$.
- Spettro ^{19}F NMR in ppm ($\text{CFCl}_3=0$):
 $26,7$ (1F, $-\text{COF}$); $-56,5$ (3F, $-\text{OCF}_3$); $-82,4$ (3F, $-\text{CF}_3$);
 $-132,7$ (1F, CF).
- Spettro di massa (impatto elettronico): picchi principali e intensità relative:
 $31(25)$, $47(30)$, $69(100)$, $98(47)$, $119(78)$, $147(9)$,
 $185(25)$.
- Spettro IR (cm^{-1}) (intensità: w = debole, m = media, s = forte, vs = molto forte):
 $1888(\text{s})$, $1338(\text{w})$, $1294(\text{vs})$, $1248(\text{vs})$, $1159(\text{vs})$, $1225(\text{s})$,
 $1015(\text{s})$, $899(\text{w})$, $699(\text{w})$.

ESEMPIO 4

Sintesi in continuo di perfluoropropionil fluoruro $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$

Lo stesso reattore utilizzato nell'esempio 3, contenente il catalizzatore attivato dell'esempio 2, viene lavato con un flusso di COF_2 alla temperatura di 250°C .

La sintesi dell'acil-fluoruro viene condotta facendo passare sul letto catalitico, mantenuto a 250°C , un flusso costi-

tuito da 2,0 l/h di COF_2 (ottenuto per reazione diretta tra 2,2 l/h di CO e 2,0 l/h di F_2) e 1,0 l/h di tetrafluoroetilene inibito con β -terpene. Si segue l'andamento della reazione analizzando i gas in uscita dal reattore mediante analisi GC ed IR; una volta raggiunto l'equilibrio, si convoglia il prodotto ad una bombola di stoccaggio mantenuta a -196°C . Dopo distillazione in rampa da vuoto a 10^{-3} mbar (0,1 Pa), si recupera l'acil-fluoruro con una resa e selettività del 68%. Il sottoprodotto principale é il chetone $\text{C}_2\text{F}_5\text{COC}_2\text{F}_5$.

ESEMPIO 5

Sintesi in batch di perfluoro-2,2-dimetossi propionil fluoruro $(\text{CF}_3)(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CCOF}$

In un reattore da 325 ml munito di manometro, contenente 30 g di catalizzatore supportato preparato come descritto nell'esempio 1, attivato mediante riscaldamento a 200°C in vuoto a 10^{-3} mbar (0,1 Pa) per 2 ore, vengono condensate 240 mmoli di COF_2 e 192 mmoli di perfluoro-1,1-dimetossietilene $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{C}=\text{CF}_2$. Si scalda il tutto a 190°C per 40 ore, e quindi a 200°C per 43 ore, finchè la pressione interna non si stabilizza. A questo punto la reazione non procede ulteriormente e quindi si procede al recupero del prodotto mediante successive distillazioni in rampa da vuoto a 10^{-3} mbar (0,1 Pa) attraverso tre trappole, raffreddate rispettivamente a -65°C , -110°C e -196°C . Si isola l'acil-fluoruro $(\text{CF}_3)(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CCOF}$ nella trappola a -65°C con una resa del 60% ed una selettività del 78%.

L'altro componente della miscela reagita é l'olefina di partenza.

Caratterizzazione $(CF_3)(CF_3O)_2CCOF$

- Punto di ebollizione a pressione atmosferica: $41^\circ C$.
- Curva sperimentale della tensione di vapore (P in mbar e T in K): $\ln(P) = 18,928 - 3769,6/T$.
- Spettro ^{19}F NMR in ppm ($CFCl_3=0$):
26 (1F, -COF); -59,6 (6F, -OCF₃); -81,8 (3F, -CF₃).
- Spettro di massa (impatto elettronico): picchi principali e intensità relative:
47(3), 69(100), 97(6), 167(2), 232(2), 251(1).
- Spettro IR (cm^{-1}) (intensità: w = debole, m = media, s = forte, vs = molto forte):
1885(s), 1292(vs), 1258(vs), 1159(m), 1227(s), 1015(m),
890(w).

ESEMPIO 6

Sintesi in batch di perfluoroisobutirril fluoruro $(CF_3)_2CFCOF$ per retrocondensazione del perfluoro(bis-isobutil)chetone $(CF_3)_2CFCOCF(CF_3)_2$

Lo stesso reattore dell'esempio 5 viene utilizzato per questa reazione; il catalizzatore, CsF supportato su NaF (esempio 1), viene attivato per riscaldamento a $200^\circ C$ in vuoto a 10^{-3} mbar (10^{-2} Pa) per 4 ore. Vengono quindi condensate 59 mmoli di COF_2 e 12 mmoli di $(CF_3)_2CFCOCF(CF_3)_2$. Si riscalda a $250^\circ C$ per 5 ore e quindi si procede al recupero del prodotto

mediante successive distillazioni in rampa da vuoto a 10^{-3} mbar attraverso tre trappole raffreddate rispettivamente a -50°C , -110°C e -196°C .

Si isolano 23,6 mmoli di acil-fluoruro $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOF}$ nella trappola a -110°C con una resa e selettività del 98%.

ESEMPIO 7 Confronto

Sintesi di $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOF}$ in continuo utilizzando come catalizzatore CsF non supportato

In un reattore tubolare identico a quello dell'esempio 2, vengono caricati 87 g di CsF in polvere che poi vengono attivati come descritto nell'esempio 2.

Ripetendo la reazione sul perfluoroprene come descritta nell'esempio 2, mediante analisi gascromatografica si verifica che la conversione del perfluoroprene ad acil-fluoruro è del 15%.

ESEMPIO 8

Sintesi di $(\text{CF}_3)_2\text{CFCOF}$ in batch utilizzando come catalizzatore CsF supportato

In un'autoclave del volume di 150 ml e munita di trasduttore di pressione, vengono caricati 7,74 g di catalizzatore supportato (corrispondenti a 10 mmoli di CsF) che vengono attivati per riscaldamento a 300°C sotto vuoto (10^{-3} mbar) per tre ore. Vengono quindi condensate nell'autoclave 60 mmoli di perfluoropropene e 80 mmol di COF_2 . Il sistema viene riscaldato alla temperatura di reazione di 190°C . Si segue l'abbassa-

mento della pressione nel tempo.

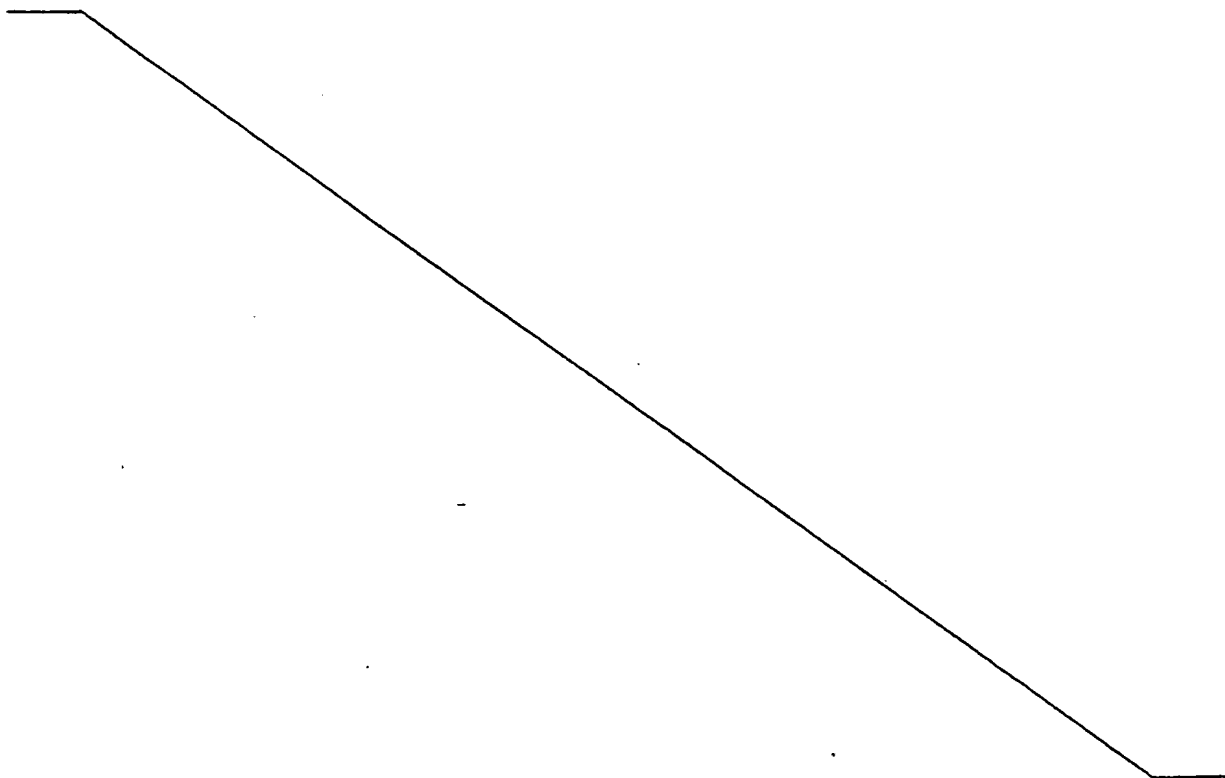
Dopo 14 ore si spegne il riscaldamento e si trasferisce in rampa da vuoto il contenuto dell'autoclave.

Mediante distillazione in vuoto a 10^{-3} mbar (10^2 Pa) si recupera l'acil-fluoruro $(CF_3)_2CFCOF$. La resa é di 77% e la selettività di 81%. Il principale sottoprodotto di reazione é il chetone $C_3F_7COC_3F_7$ (resa 10%).

ESEMPIO 9 Confronto

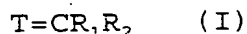
Sintesi di $(CF_3)_2CFCOF$ in batch utilizzando come catalizzatore CsF non supportato

Si ripete l'esempio 8 utilizzando CsF in polvere al posto del catalizzatore supportato, nella stessa quantità (10 mmoli). La resa di $(CF_3)_2CFCOF$ é del 10%.



RIVENDICAZIONI

1. Processo per preparare acilfluoruri per reazione di carbonil fluoruro COF_2 con composti aventi formula generale:



in cui:

- T é O oppure CF_2
- R_1 ed R_2 , uguali o diversi, sono F o un radicale $\text{R}(\text{O})_t$, in cui:

quando $\text{T} = \text{CF}_2$:

R = (per)fluoroalchile lineare o ramificato $\text{C}_1\text{-C}_7$, preferibilmente $\text{C}_1\text{-C}_5$, opzionalmente contenente uno o più atomi di ossigeno,

t é un intero uguale a zero oppure 1;

quando T é ossigeno:

R_1 e R_2 sono uguali tra loro e hanno il significato di R = (per)fluoroalchile $\text{C}_1\text{-C}_7$, opzionalmente contenente uno o più atomi di ossigeno, con $t = 0$;

in cui si utilizza un catalizzatore supportato su materiale poroso, essendo il catalizzatore scelto tra:

- CsF , RbF , KF , AgF , opzionalmente ognuno in miscela con uno o più degli altri,

in cui il materiale poroso é costituito da un materiale inerte nelle condizioni di reazione e possiede una poro-

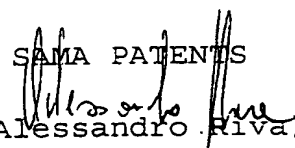
sità, determinata mediante il metodo a mercurio-elio, ed espressa come rapporto tra volume dei pori ed il volume totale del solido, maggiore di 0,2, preferibilmente maggiore di 0,3.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui il rapporto in moli tra COF_2 e composti di formula (I) varia da 1:1 a 6:1.
3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui il materiale poroso che costituisce il supporto del catalizzatore é costituito da uno o più fluoruri scelti tra uno o più dei seguenti gruppi:
 - fluoruri di metalli alcalini, preferibilmente LiF e NaF ;
 - fluoruri di metalli alcalino terrosi, preferibilmente i seguenti: CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , SrF_2 ;
 - AgF .
4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui se il supporto poroso é costituito da uno o più dei fluoruri indicati come catalizzatori, il supporto poroso costituisce il catalizzatore.
5. Processo secondo le rivendicazioni 1-4 in cui la temperatura di reazione é compresa tra 100°C e 400°C , preferibilmente fra 150°C e 300°C .
6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5 realizzato in fase gas.

7. Processo secondo le rivendicazioni 1-6 realizzato in continuo oppure in discontinuo.
8. Processo secondo le rivendicazioni 1-7 in cui la pressione utilizzata varia dalla pressione atmosferica a 40 Atm ($4,05 \cdot 10^6$ Pa).
9. Processo secondo le rivendicazioni 1-8 in cui si utilizzano come diluenti gas inerti, preferibilmente azoto o elio, oppure perfluorocarburi o perfluoroeteri, preferibilmente C_3F_8 , C_2F_6 , ciclo- C_4F_8 , C_4F_{10} .
10. Processo secondo le rivendicazioni 7-9 realizzato in continuo in cui i tempi di contatto sono compresi tra 2 secondi e 1 minuto.
11. Processo secondo le rivendicazioni 1-10 in cui la concentrazione in peso del metallo fluoruro catalizzatore che viene supportato varia da 1% a 40% in peso, preferibilmente da 10 a 30% in peso.
12. Processo secondo le rivendicazioni 1-11 in cui il catalizzatore é CsF supportato su NaF.
13. Processo secondo le rivendicazioni 1-12 in cui si opera in presenza di un solvente aprotico dipolare in quantità in peso uguale o inferiore al peso del catalizzatore utilizzato.

Milano, 21 GIU. 2002

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Alessandro Riva)